

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08032242 A

(43) Date of publication of application: 02.02.96

(51) Int. Cl

H05K 3/46

// H01G 4/40

(21) Application number: 06186765

(22) Date of filing: 15.07.94

(71) Applicant: TDK CORP

(72) Inventor: YAMADA ATSUSHI  
SUZUKI YASUYOSHI  
TSUYUKI HIROSHI

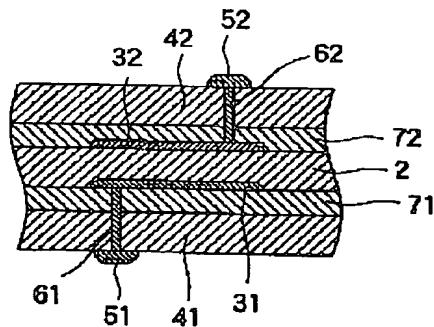
(54) MULTILAYER WIRING BOARD INCORPORATING CAPACITOR achieved.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a multilayer wiring board incorporating a capacitor part having a dielectric layer containing a lead based perovskite compound in which the permittivity of dielectric layer is prevented from lowering at the time of firing by interposing a buffer layer between the capacitor part and each glass ceramic composite board.

CONSTITUTION: A dielectric layer 2 is sandwiched by electrode layers 31, 32 to constitute a capacitor part which is sandwiched by glass ceramic composite boards 41, 42. The glass ceramic composite boards 41, 42 are provided, on the outer surface with terminal electrodes 51, 52 which are connected, respectively, with the electrode layers 31, 32 through conductors filled in through holes 61, 62. Furthermore, buffer layers 71, 72 are provided, respectively, between the glass ceramic composite boards 41, 42 and the electrode layers 31, 32. Since the glass component is substantially blocked by the buffer layers 71, 72, decomposition of a lead based perovskite compound is retarded and high permittivity is



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-32242

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 05 K 3/46  
// H 01 G 4/40

識別記号 庁内整理番号  
Q 6921-4E  
T 6921-4E  
7924-5E

F I

技術表示箇所

H 01 G 4/40

A

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平6-186765

(22)出願日 平成6年(1994)7月15日

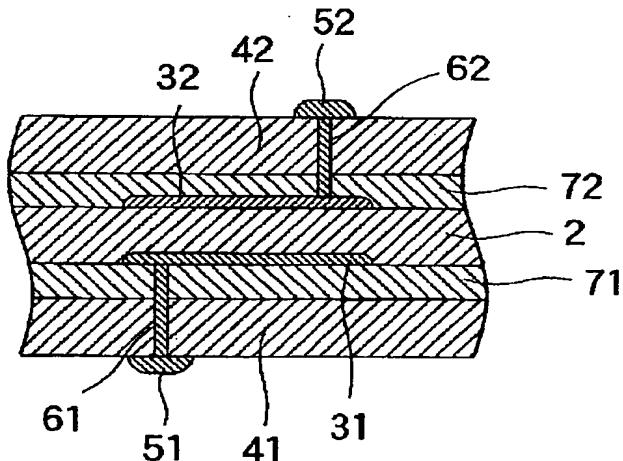
(71)出願人 000003067  
ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
(72)発明者 山田 篤  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内  
(72)発明者 鈴木 康義  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内  
(72)発明者 露木 博  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内  
(74)代理人 弁理士 石井 謙一

(54)【発明の名称】 コンデンサ内蔵多層配線基板

(57)【要約】

【目的】 鉛系ペロブスカイト化合物を含む誘電体層を有するコンデンサ部を内蔵する多層配線基板において、焼成時の誘電体層の誘電率劣化を抑える。

【構成】 一对のガラスーセラミックス複合基板41, 42の間に、誘電体層2および電極層31, 32を有するコンデンサ部を内蔵し、コンデンサ部と各ガラスーセラミックス複合基板との間に緩衝層71, 72を有し、誘電体層2が誘電体材料として鉛系ペロブスカイト化合物を含み、緩衝層71, 72が緩衝材として鉛系パイロクロア化合物を含む。緩衝層71, 72には、低温焼成化のために、添加材としてCuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種の酸化物を必要に応じて添加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対のガラスーセラミックス複合基板の間に、誘電体層および電極層を有するコンデンサ部を内蔵し、コンデンサ部と各ガラスーセラミックス複合基板との間に緩衝層を有し、

誘電体層が誘電体材料として鉛系ペロブスカイト化合物を含み、緩衝層が緩衝材として鉛系パイロクロア化合物を含むことを特徴とするコンデンサ内蔵多層配線基板。

【請求項2】 鉛系パイロクロア化合物として  $Pb_3Nb_4O_{13}$  を含む請求項1のコンデンサ内蔵多層配線基板。

【請求項3】 鉛系パイロクロア化合物として  $Pb_2Mg$  および  $Nb$  を構成成分とする複合酸化物を含む請求項1または2のコンデンサ内蔵多層配線基板。

【請求項4】  $Pb$ 、 $Mg$  および  $Nb$  を構成成分とする複合酸化物として、 $Pb_2Mg_{0.25}Nb_{1.75}O_{6.625}$ 、 $Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$ 、 $Pb_2Mg_{0.06}Nb_{1.94}O_{6.91}$  および  $Pb_2Mg_{0.16}Nb_{1.84}O_{6.76}$  から選択される少なくとも1種を含む請求項3のコンデンサ内蔵多層配線基板。

【請求項5】 緩衝層が添加材として  $CuO$ 、 $V_2O_5$  および  $B_2O_3$  から選択される少なくとも1種の酸化物を含み、鉛系パイロクロア化合物 100 重量部に対する  $CuO + V_2O_5 + B_2O_3$  の含有量が 20 重量部以下である請求項1～4のいずれかのコンデンサ内蔵多層配線基板。

【請求項6】 緩衝層の 50～750°C における平均熱膨張率が  $6.5 \times 10^{-6}$ ～ $10.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  である請求項1～5のいずれかのコンデンサ内蔵多層配線基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コンデンサ部を有する多層配線基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 回路基板の配線の高密度化のために、多層配線基板にコンデンサを内蔵することが提案されている (エレクトロセラミック vol. 18, 5号 (1987年))。このような多層配線基板を製造する際には、導体材料、誘電体材料および基板材料を同時に焼成する必要がある。このときの焼成温度は、通常、導体材料の融点未満とするため、特性が良好で安価だが融点の低い  $Ag$  や  $Ag-Pd$  を導体材料に用いる場合には、焼成温度の低いガラスーセラミックス複合基板材料を用いる必要がある。ガラスーセラミックス複合基板材料は、 $Al_2O_3$  等の骨材の他にガラス粉を含有するものであり、このガラス粉には、軟化点を下げて骨材に対する濡れ性をよくするために、例えば特開平2-230606号公報に記載されているように  $SiO_2$  と  $B_2O_3$  との合計含有率が 30 重量% 程度以上のものが用いられている。ま

た、導体層の収縮率を調整して多層基板の反りやクラック、デラミネーションを防ぐために、導体層にもガラス粉を添加することが一般的である。このガラス粉は、導体層の接着性を向上する作用も有する。導体層に含まれるガラス粉には、基板と導体層との熱膨張率の差を小さくするために、基板に含まれるガラス粉の組成に近い  $SiO_2$  含有率の高いものが用いられている。

【0003】 小型で高容量のコンデンサとするためには誘電率の高い誘電体材料を用いる必要があるが、鉛系ペロブスカイト化合物は比誘電率が 10000 以上と高く、しかも  $Ag$  との同時焼成が可能であるため期待されている。しかし、鉛系ペロブスカイト化合物を実際に多層配線基板の内蔵コンデンサに適用すると期待されるほどの高容量は得られないので、誘電体材料が劣化していると考えられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者の研究の結果、基板や導体に含まれるガラス粉から  $Si$  および  $B$  が焼成時に拡散して誘電体層中に侵入し、この  $Si$  や  $B$  により鉛系ペロブスカイト化合物が分解されて誘電率の低いパイロクロア系化合物が形成され、このため高誘電率が得られないことが判明した。

【0005】 本発明の目的は、鉛系ペロブスカイト化合物を含む誘電体層を有するコンデンサ部を内蔵する多層配線基板において、焼成時の誘電体層の誘電率劣化を抑えることである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 このような目的は下記

(1)～(6) のいずれかの構成により達成される。

(1) 一対のガラスーセラミックス複合基板の間に、誘電体層および電極層を有するコンデンサ部を内蔵し、コンデンサ部と各ガラスーセラミックス複合基板との間に緩衝層を有し、誘電体層が誘電体材料として鉛系ペロブスカイト化合物を含み、緩衝層が緩衝材として鉛系パイロクロア化合物を含むことを特徴とするコンデンサ内蔵多層配線基板。

(2) 鉛系パイロクロア化合物として  $Pb_3Nb_4O_{13}$  を含む上記(1)のコンデンサ内蔵多層配線基板。

(3) 鉛系パイロクロア化合物として  $Pb$ 、 $Mg$  および  $Nb$  を構成成分とする複合酸化物を含む上記(1)または(2)のコンデンサ内蔵多層配線基板。

(4)  $Pb$ 、 $Mg$  および  $Nb$  を構成成分とする複合酸化物として、 $Pb_2Mg_{0.25}Nb_{1.75}O_{6.625}$ 、 $Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$ 、 $Pb_2Mg_{0.06}Nb_{1.94}O_{6.91}$  および  $Pb_2Mg_{0.16}Nb_{1.84}O_{6.76}$  から選択される少なくとも1種を含む上記(3)のコンデンサ内蔵多層配線基板。

(5) 緩衝層が添加材として  $CuO$ 、 $V_2O_5$  および  $B_2O_3$  から選択される少なくとも1種の酸化物を含み、鉛系パイロクロア化合物 100 重量部に対する  $CuO + V_2O_5 + B_2O_3$  の含有量が 20 重量部以下である請求項1～4のいずれかのコンデンサ内蔵多層配線基板。

$V_2 O_5 + B_2 O_3$  の含有量が 20 重量部以下である上記 (1) ~ (4) のいずれかのコンデンサ内蔵多層配線基板。

(6) 緩衝層の 50 ~ 750 ℃における平均熱膨張率が  $6.5 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6} / ^\circ C$  である上記

(1) ~ (5) のいずれかのコンデンサ内蔵多層配線基板。

### 【0007】

【作用および効果】本発明が適用される多層配線基板は、一対のガラスーセラミックス複合基板の間にコンデンサ部を有し、このコンデンサ部の誘電体層は、誘電体材料として鉛系ペロブスカイト化合物を含む。本発明では、コンデンサ部と各ガラスーセラミックス複合基板との間に、緩衝層を設ける。緩衝層は、ペロブスカイト構造に比べて非常に安定なパイロクロア構造をもつ鉛系化合物を主体とする。従来のコンデンサ内蔵多層配線基板では、焼成時に基板中のガラスからガラス成分（特に Si および B）が拡散して誘電体層の鉛系ペロブスカイト化合物が分解され、誘電率の劣化が生じていたが、本発明ではガラス成分は緩衝層でほとんど阻止されるため、鉛系ペロブスカイト化合物の分解が抑えられ、本来の高誘電率が得られる。

【0008】なお、特開平3-45584号公報には、低温焼成のセラミック回路基板はガラス成分を多く含んでいるため、コンデンサを内蔵させる場合に電極が緻密でないと回路基板材料内のガラス成分が誘電体内に拡散して誘電率を低下させる旨の記載がある。そして、このガラス成分の拡散を防ぐために、電極用の導体材料に  $A_1_2 O_3$  を含ませて緻密化することを提案している。しかし、同公報では、導体材料に含ませるガラス粉としてホウケイ酸亜鉛系ガラスを用いているので、このガラス粉からの Si および B の拡散により誘電体材料が劣化してしまう。なお、ホウケイ酸亜鉛ガラスの  $SiO_2 + B_2 O_3$  含有率は、通常、30 ~ 70 重量%程度である。

### 【0009】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0010】図1に、コンデンサ内蔵多層配線基板のコンデンサ部付近の部分断面図を示す。同図では、誘電体層2が電極層31、32で挟まれてコンデンサ部が構成され、コンデンサ部がガラスーセラミックス複合基板41、42に挟まれている。ガラスーセラミックス複合基板41、42の外表面には、それぞれ端子電極51、52が設けられており、これらの端子電極は、スルーホール61、62内に充填された導体によりそれぞれ電極層31、32に接続されている。そして、ガラスーセラミックス複合基板41、42と電極層31、32との間に、それぞれ緩衝層71、72が設けられている。

【0011】本発明の多層配線基板は、通常、印刷法またはシート法により製造する。印刷法では、スルーホー

ルを穿孔したガラスーセラミックス複合基板のグリーンシートに、緩衝材ペーストを印刷し、次いで導体ペーストおよび誘電体ペーストを所定の積層数となるように交互に印刷し、さらに緩衝材ペーストを印刷した後、ガラスーセラミックス複合基板のグリーンシートを重ね、焼成する。一方、シート法では、誘電体のグリーンシートに導体ペーストを印刷した積層体を作製し、ガラスーセラミックス複合基板のグリーンシートに緩衝材ペーストと導体ペーストとを印刷したものに前記積層体を所定数重ね、さらに緩衝材ペーストを印刷した後、ガラスーセラミックス複合基板のグリーンシートを重ね、焼成する。なお、緩衝材はグリーンシート化して用いてよい。そして、焼成後、ガラスーセラミックス複合基板の表面に端子電極用ペーストを所定パターンに形成して焼成し、端子電極を形成する。なお、端子電極は、ガラスーセラミックス複合基板や誘電体層などと同時に焼成してもよい。

【0012】焼成により緩衝層となる緩衝材ペーストは、緩衝材およびビヒクルを含む。本発明では、緩衝材として鉛系パイロクロア化合物を用いる。鉛系パイロクロア化合物としては、 $Pb_3 Nb_4 O_{13}$  を用いることが好ましい。また、鉛系パイロクロア化合物として、 $Pb$ 、 $Mg$  および  $Nb$  を構成成分とする複合酸化物も好ましい。このような複合酸化物としては、 $Pb_2 Mg_{0.25} Nb_{1.75} O_{6.625}$ 、 $Pb_{1.88} Mg_{0.29} Nb_{1.71} O_{6.39}$ 、 $Pb_2 Mg_{0.06} Nb_{1.94} O_{6.91}$  および  $Pb_2 Mg_{0.16} Nb_{1.84} O_{6.76}$  から選択される少なくとも 1 種が好ましく、これらと  $Pb_3 Nb_4 O_{13}$  を併用してもよい。

【0013】ペースト中の鉛系パイロクロア化合物粉末の平均粒径は、好ましくは  $0.1 \sim 1.0 \mu m$  である。平均粒径が小さすぎると脱バインダ性が悪くなり、大きすぎると印刷性が悪くなったり緻密な焼結が難しくなったりするため、好ましくない。

【0014】緩衝層には、添加材として  $CuO$ 、 $V_2 O_5$  および  $B_2 O_3$  から選択される少なくとも 1 種の酸化物が含まれることが好ましい。緩衝材である鉛系パイロクロア化合物は、950 ℃程度以下で緻密に焼結することが困難であるため、 $Ag$  を用いた導体ペーストとの同時焼成が難しい。しかし、これらの添加材を添加することにより低温での緻密な焼結が可能となる。また、これらの添加材を添加することにより、誘電体層の鉛系ペロブスカイト化合物、特に  $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$  と焼結挙動を合わせることができるので、両層ともに緻密に焼結することができる。また、ガラスーセラミックス複合基板と焼結挙動を合わせることも容易となる。

【0015】緩衝層中において、鉛系パイロクロア化合物 100 重量部に対するこれらの添加材の比率は以下のとおりである。 $CuO$  は、好ましくは 20 重量部以下、より好ましくは 0.5 ~ 1.0 重量部である。 $CuO$  が少なすぎると添加による効果が不十分となり、多すぎると

と、発泡しやすくなつて多層配線基板の強度が劣化し、取り扱いにくくなる。 $V_2O_5$  は、好ましくは 10 重量部以下、より好ましくは 0.3~5 重量部である。 $V_2O_5$  が少なすぎると添加による効果が不十分となり、多すぎると、導体と反応したり拡散したりして誘電体層の絶縁性が悪くなり、好ましくない。 $B_2O_3$  は、好ましくは 10 重量部以下、好ましくは 0.3~5 重量部である。 $B_2O_3$  が少なすぎると添加による効果が不十分となり、多すぎると、拡散により誘電体層中の鉛系ペロブスカイト化合物を分解してしまう。そして、2種以上を添加する場合には、 $CuO + V_2O_5 + B_2O_3$  は、好ましくは 20 重量部以下、より好ましくは 10 重量部以下である。 $CuO + V_2O_5 + B_2O_3$  が多すぎると、発泡や絶縁性劣化などの不都合が生じる。

【0016】ペースト中におけるこれらの添加材の平均粒径は、好ましくは 0.01~5  $\mu m$  である。平均粒径が小さすぎると均一に分散させることが困難となり、大きすぎると焼結助剤としての効果が小さくなり、また、均一に分散させることが困難となる。

【0017】緩衝層中には、鉛系パイロクロア化合物と添加材以外にも、例えば鉛系ペロブスカイト化合物などが含まれていてもよいが、鉛系パイロクロア化合物と添加材とは、合計で緩衝層の 50 重量%以上を占めることが好ましい。

【0018】緩衝材ペーストに含まれるビヒクルは、バインダおよび溶剤を含む。バインダとしては、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、メタクリル樹脂、ブチルメタアクリレート等が挙げられ、溶剤としては、テルピネオール、ブチルカルピトール、ブチルカルビトールアセテート、トルエン、アルコール、キシレン等が挙げられる。また、ビヒクル中には、これらの他、各種分散剤、活性剤、可塑剤等が、必要に応じて添加される。ペースト中のビヒクルの含有率は、10~20 重量%程度とすることが好ましい。

【0019】緩衝層の厚さは、好ましくは 10~100  $\mu m$ 、より好ましくは 20~50  $\mu m$  である。緩衝層が薄すぎると誘電体層の保護効果が不十分となる。一方、緩衝層が厚すぎると、多層配線基板が厚くなつて小型化が難しくなり、集積素子としてのメリットがなくなる。

【0020】焼成により誘電体層となる誘電体ペーストは、誘電体材料とビヒクルとを含有する。本発明では、誘電体材料として鉛系ペロブスカイト化合物を用いる。鉛系ペロブスカイト化合物のうち  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Fe_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  および  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  は特に分解されやすいので、これらの少なくとも 1 種を用いた場合に本発明の効果は特に高くなる。鉛系ペロブスカイト化合物全体に対するこれらの化合物の合計含有率は、好ましくは 80 重量%以上である。なお、これらの他、 $PbTiO_3$ 、 $CuO$ などを併用してもよい。

$PbTiO_3$  はキュリー温度を上昇させ、 $CuO$  は焼結性を向上させる。鉛系ペロブスカイト化合物以外の誘電体材料を併用してもよいが、鉛系ペロブスカイト化合物が誘電体材料全体の 70 重量%以上であることが好ましい。

【0021】誘電体材料の平均粒径は、好ましくは 0.1~10  $\mu m$  である。平均粒径が小さすぎると脱バインダ性が悪くなり、大きすぎると焼結性が悪くなり、950℃程度以下で焼結することが困難となる。

【0022】誘電体ペーストのビヒクルには、緩衝材ペーストの説明において挙げたものを用いればよい。

【0023】誘電体層の厚さは、目的とする容量などに応じて適宜決定すればよいが、好ましくは 20~50  $\mu m$  である。誘電体層が薄すぎると均一な層とすることが難しくなる。一方、誘電体層が厚すぎると、多層配線基板が厚くなつて小型化が難しくなる。

【0024】本発明では、 $Ag$  を主体とする導体ペーストと基板グリーンシートとを同時に焼成するために、酸化物骨材とガラスとを含むガラスーセラミックス複合基板を用いる。

【0025】焼成によりガラスーセラミックス複合基板となる基板材料は、酸化物骨材とガラス粉とを含有する。基板材料として用いるガラス粉は特に限定されず、従来からガラスーセラミックス複合基板に用いられている通常の組成のものであつてよい。このようなガラス粉としては、例えば、特開平1-132194号公報に開示されている  $SiO_2 - SrO - Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - BaO$  系ガラスなどが挙げられる。具体的には、ガラスーセラミックス複合基板の抗折強度向上、酸化物骨材に対する濡れ性、端子電極に対する接着性などを考慮して、例えば軟化点 750~850℃程度のガラスを適宜選択すればよい。

【0026】ただし、誘電体層の鉛系ペロブスカイト化合物の劣化をより抑えるために、ガラスーセラミックス複合基板に含ませるガラス粉の一部または全部を、後述する導体ペーストに好ましく用いられるガラス粉と同様に、 $SiO_2 + B_2O_3$  含有率が 20 重量%以下であるガラス粉としてもよい。

【0027】ガラス粉の平均粒径は特に限定されないが、成形性等を考慮して、通常、1~3  $\mu m$  程度のものを用いる。

【0028】基板材料全体に対するガラス粉の含有率は、50~80 重量%とすることが好ましい。ガラス粉が少なすぎると焼結性が悪化する傾向にあり、多すぎるとガラスーセラミックス複合基板の抗折強度が低くなる傾向にある。

【0029】酸化物骨材としては、例えば  $Al_2O_3$ 、フォルステライト、石英、ムライト、コージエライト、 $R_2Ti_2O_7$  (R はランタノイド元素の 1 種以上)、 $Ca_2Nb_2O_7$ 、 $MgTiO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $Ti$

$\text{O}_2$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrTiO}_4$ 、 $\text{Ba}_2 \text{Ti}_9 \text{O}_{20}$ 、 $\text{Sr}_2 \text{Nb}_2 \text{O}_7$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SrSnO}_3$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{R}_2 \text{O}_3 \cdot n \text{TiO}_2$  ( $\text{R}$ はランタノイド元素の1種以上) 系等の1種ないし2種以上を挙げることができる。この場合、用いる酸化物骨材は、化学量論組成から多少偏倚した組成であってもよく、偏倚した組成のものとの混合物、あるいは偏倚した組成のもの同士の混合物であってもよい。また、さらに各種酸化物、例えば $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CuO}$ 等を添加したものであってもよい。

【0030】ガラス粉と酸化物骨材との好ましい組み合わせとしては、例えば、特開平1-132194号公報に開示されたもの、すなわち、 $\text{Al}_2 \text{O}_3$  成分30~50重量%およびガラス成分70~50重量%を含み、前記ガラス成分が、 $\text{SiO}_2$  46~60重量%、 $\text{B}_2 \text{O}_3$  0.5~5重量%、 $\text{Al}_2 \text{O}_3$  6~17.5重量%およびアルカリ土類金属酸化物25~45重量%の組成を有し、前記アルカリ土類金属酸化物中の少なくとも60重量%が $\text{SrO}$ である組み合わせが挙げられる。また、特願平6-87859号に開示されている以下の2種の組み合わせも好ましい。第一の組み合わせでは、骨材として、少なくとも $\text{KA1SiO}_4$  および/または $\text{KA1Si}_2 \text{O}_6$  を用い、ガラス粉として、焼成時に $\text{KA1SiO}_4$  および $\text{KA1Si}_2 \text{O}_6$  を分解しない組成のもの、例えば、 $\text{SiO}_2$  を25~60重量%、 $\text{Al}_2 \text{O}_3$  を6~20重量%、アルカリ土類金属酸化物の少なくとも1種を合計で20~50重量%含むものを用いる。第二の組み合わせでは、骨材として、 $\text{KA1SiO}_4$ 、 $\text{KA1Si}_2 \text{O}_6$  および $\text{Al}_2 \text{O}_3$  のうち少なくとも1種を用い、ガラス粉として、結晶化により $\text{KA1SiO}_4$  および/または $\text{KA1Si}_2 \text{O}_6$  を析出する組成、例えば、 $\text{SiO}_2$  を25~60重量%、 $\text{Al}_2 \text{O}_3$  を6~20重量%、アルカリ土類金属酸化物の少なくとも1種を合計で20~50重量%、 $\text{K}_2 \text{O}$ を6~15重量%含むものを用いる。特願平6-87859号に開示されている組み合わせでは、ガラスーセラミックス複合基板の熱膨張率(50~750°Cの平均)を $8.0 \times 10^{-6} \sim 19.5 \times 10^{-6} / \text{°C}$ とすることができる、鉛系ペロブスカイト化合物を主体とする誘電体層の熱膨張率に近づけることができる。

【0031】酸化物骨材の平均粒径は、一般に0.5~3 $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。平均粒径が小さすぎるとシート形成が困難となる傾向にあり、大きすぎるとガラスーセラミックス複合基板の強度が不足する傾向にある。

【0032】酸化物骨材とガラス粉は、ビヒクルを加えてスラリーとされ、このスラリーは成形されて乾燥され、グリーンシートとされる。ビヒクルには、緩衝材ペーストの説明において挙げたものを用いればよい。

【0033】ガラスーセラミックス複合基板の厚さは、

好ましくは30~200 $\mu\text{m}$ である。ガラスーセラミックス複合基板が薄すぎると抗折強度が不十分となって取り扱いが難しくなり、厚すぎると脱バインダ性が悪くなる。

【0034】焼成により電極層となる導体ペーストは、導体粉およびビヒクルを含むが、必要に応じガラス粉を含んでいてもよい。

【0035】導体粉は、導電性が良好でしかも安価であることから、 $\text{Ag}$ 粒子または $\text{Ag}$ 粒子と $\text{Pd}$ 粒子との混合物を用いるか、 $\text{Ag-Pd}$ 合金粒子あるいはこれに $\text{Ag}$ 粒子および/または $\text{Pd}$ 粒子を混合したものを用いることが好ましい。そして、導体粉全体に対する各金属の含有率は、 $\text{Ag}$  : 80~100重量%、 $\text{Pd}$  : 0~20重量%であることが好ましい。 $\text{Ag}$ が少なすぎると抵抗が大きくなってしまう。 $\text{Pd}$ は必須ではないが、 $\text{Pd}$ 含有により $\text{Ag}$ のマイグレーションが少くなり、また、 $\text{Pd}$ 含有により導体ペーストの焼成温度が高くなるので、緩衝材ペーストの焼成温度が比較的高い場合に有効である。導体粉の平均粒径(粒子形状が異方性をもつときは長軸径の平均)は特に限定されないが、通常、0.1~5 $\mu\text{m}$ 程度とすればよい。粒子形状は特に制約されないが、一般に球状とすることが好ましい。ただし、導体粒子の一部または全部を鱗片状としてもよい。

【0036】ガラス粉は、多層配線基板の反り防止、クラック防止、電極層の接着性向上などのために、必要に応じて導体ペーストに添加される。このガラス粉の組成は特に限定されないが、鉛系ペロブスカイト化合物を含む誘電体層の焼成時の劣化を抑えるためには、 $\text{SiO}_2$ を含有するか $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2 \text{O}_3$ とを含有し、 $\text{SiO}_2$ 含有率と $\text{B}_2 \text{O}_3$ 含有率との合計が好ましくは20重量%以下、より好ましくは12重量%以下であるガラス粉を用いる。 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2 \text{O}_3$ の含有率が高すぎると鉛系ペロブスカイト化合物に悪影響を与え、特に電極層との界面付近の誘電体材料の誘電率劣化が激しくなってしまう。 $\text{SiO}_2$ はガラス化のために必須であり、好ましい含有率は3重量%以上、より好ましい含有率は5重量%以上である。なお、本明細書では、ガラスに含まれる化合物を $\text{SiO}_2$ や $\text{B}_2 \text{O}_3$ のように化学量論組成として表わしているが、ガラス中においては化学量論組成比

から多少外れていてもよく、これは前述した緩衝材、添加材、誘電体材料、骨材などについても同様である。 $\text{SiO}_2$ および $\text{B}_2 \text{O}_3$ 以外にガラス粉に含有される化合物は特に限定されないが、通常、アルミナ、チタニア、アルカリ土類金属元素の酸化物、酸化鉛および酸化ビスマスから選択される少なくとも1種であることが好ましく、特に、アルミナ、チタニアおよびアルカリ土類金属元素の酸化物を含むことが好ましい。アルカリ土類金属元素としては、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 等が好ましい。各化合物の好ましい含有率は、アルミナ : 5~15重量%、チタニア : 20~35重量%、アルカリ土類金属元

素の酸化物: 4.0~6.5重量%、酸化鉛+酸化ビスマス: 3.0重量%以下である。アルカリ土類金属元素の酸化物の一部を酸化錫で置換してもよく、この場合の置換率は、アルカリ土類金属元素の酸化物の5.0重量%以下とすることが好ましい。また、ジルコニアを添加してもよいが、添加量は5重量%以下とすることが好ましい。

【0037】このように $\text{SiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  含有率の低いガラスは、一般に結晶化温度が低く、通常、1000°C以下で結晶化が始まる。したがって、通常、焼成の際にガラス粉は結晶化する。上記組成のガラス粉の結晶化温度は、通常、800~950°C程度である。なお、焼成時にガラス粉が結晶化しなくとも、 $\text{SiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  含有率を低くしたことによる効果は実現する。

【0038】ガラス粉を添加する場合、導体ペースト中において導体粉とガラス粉との合計に対するガラス粉の比率は、好ましくは1~20重量%、より好ましくは3~15重量%とする。ガラス粉の比率が低すぎるとガラス粉添加による効果が不十分となる。ガラス粉の比率が高すぎると電極層が緻密とならず、好ましくない。

【0039】ガラス粉の平均粒径は特に限定されないが、通常、0.5~3 μm 程度とすればよい。

【0040】なお、組成の異なる2種以上のガラス粉を併用してもよい。この場合、全てのガラス粉が上記した $\text{SiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  含有率の低い組成をもつことが好ましいが、ガラス粉の一部が20重量%を超える $\text{SiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  を含んでいてもよい。ただし、ガラス粉全体の $\text{SiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  含有率は、20重量%以下であることが好ましい。

【0041】導体ペーストに上記した $\text{SiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  含有率の低いガラス粉を用いることにより、誘電体層への悪影響を軽減することができるが、好ましくは、ガラス粉を含まない導体ペーストを用いてコンデンサ部の電極層を形成する。なお、この電極層以外の内部導体には、ガラス粉を含む導体ペーストを用いてよい。例えば、図2に示される多層配線基板では、内部導体81、82がガラスを含んでおり、ガラスを含まない電極層31、32は、スルーホール61、62によりそれぞれ内部導体81、82と接続されている。

【0042】導体ペーストのビヒクルには、緩衝材ペーストの説明において挙げたものを用いればよい。

【0043】電極層の厚さは特に限定されないが、通常、3~20 μm 程度とする。

【0044】焼成は、通常、空気中で行なえばよい。焼成温度は、800°C以上とすることが好ましく、具体的には導体粉の組成や緩衝層の組成に応じて適宜決定すればよいが、上記の緩衝材を用いる場合には1200°C以下で焼成でき、添加材の使用により1000°C以下で焼成することも可能となる。焼成時間は、通常、2~12時間程度とする。なお、焼成は複数回行なってもよい。

【0045】図示例では誘電体層が1層だけであるが、

誘電体層を2層以上設けた構成としてもよい。

【0046】なお、誘電体層中に $\text{SiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  含有率が20重量%以下であるガラス粉を含ませてもよい。誘電体層中にこのようなガラス粉を含ませることにより、鉛系ペロブスカイト化合物誘電体の焼結温度を低くすることができ、しかも、誘電体材料に対する悪影響を抑えることができる。誘電体層中に含ませるガラス粉としては、 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系のものが好ましい。

【0047】本発明では、50~750°Cにおける緩衝層の平均熱膨張率を $6.5 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$  /°Cとすることができます。一方、上記したガラスーセラミックス複合基板では、50~750°Cにおける平均熱膨張率が一般に $5.5 \times 10^{-6} \sim 14.5 \times 10^{-6}$  /°Cであり、また、鉛系ペロブスカイト化合物を含む誘電体層では、50~750°Cにおける平均熱膨張率が一般に $8.0 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$  /°Cである。このように、多層配線基板の各部の熱膨張率の差を小さくできるので、焼成後の冷却時に反りやクラック等の欠陥が生じにくい。

【0048】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

【0049】図1に示す構造の多層配線基板を以下のようにして製造した。

【0050】<ガラスーセラミックス複合基板用グリーンシート>40重量部の $\text{Al}_2\text{O}_3$  および60重量部の $\text{SiO}_2 - \text{SrO-Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラス粉( $\text{SiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  含有率5.5重量%)にビヒクルを

添加して混練し、ドクターブレード法によりシート状に成形した後、乾燥し、厚さ約250 μm のグリーンシートを作製した。ビヒクルには、バインダとしてアクリル系樹脂、溶剤としてエチルアルコールおよびトルエン、可塑剤としてフタル酸エステルを用いた。このグリーンシートに、パンチングによりスルーホールを穿孔した。また、 $\text{SiO}_2$  および $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有率をより高くして軟化点を高めたガラス粉を用いて、高温焼成用グリーンシートも作製した。

【0051】<導体ペースト>導体粉(平均粒径3.5

μm の $\text{Ag}$ 粉末)にビヒクルを添加して三本ロールミルで混練し、ペースト化した。ビヒクルには、バインダとしてアクリル系樹脂、溶剤としてテルピネオールおよびブチルカルビトールアセテートを用いた。なお、導体粉に $\text{Ag}$  80重量%~Pd 20重量%合金粉末を用いた高温焼成用導体ペーストも調製した。

【0052】<誘電体ペースト>誘電体材料として9.5モル% $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  - 5モル% $\text{PbTiO}_3$  (平均粒径1.0 μm) と、この誘電体材料10.0重量部に対し0.3重量部の $\text{CuO}$ 粉末と、導体ペーストに用いたビヒクルとを、3本ロールミルで混練して

ペースト化した。

【0053】<緩衝材ペースト>緩衝材を以下に示す方法で製造した。

【0054】Pb<sub>3</sub> Nb<sub>4</sub> O<sub>13</sub>の合成

PbO : Nb<sub>2</sub> O<sub>6</sub> = 3 : 2 (モル比) となるように調合してらいかい機で混合し、蓋付きのZrO<sub>2</sub> 製の匣鉢中で800°Cで2時間焼成した。焼成物を粗粉碎した後、ポールミルで20時間湿式粉碎し、乾燥した。乾燥物をX線回折により分析して、パイロクロア構造のPb<sub>3</sub> Nb<sub>4</sub> O<sub>13</sub>相を確認した。

【0055】Pb<sub>2</sub> Mg<sub>0.25</sub> Nb<sub>1.75</sub> O<sub>6.625</sub> の合成

PbO : MgO : Nb<sub>2</sub> O<sub>6</sub> = 1.6 : 2 : 7 (モル比) となるように調合してらいかい機で混合し、蓋付きのZrO<sub>2</sub> 製の匣鉢中で800°Cで2時間焼成した。焼成物を粗粉碎した後、ポールミルで20時間湿式粉碎し、乾燥した。乾燥物をX線回折により分析して、パイロクロア相を確認した。

【0056】Pb<sub>1.83</sub> Mg<sub>0.29</sub> Nb<sub>1.71</sub> O<sub>6.39</sub> の合成

PbO : MgO : Nb<sub>2</sub> O<sub>6</sub> = 1.83 : 0.29 : 0.855 (モル比) となるように調合してらいかい機で混合し、蓋付きのZrO<sub>2</sub> 製の匣鉢中で800°Cで2時間焼成した。焼成物を粗粉碎した後、ポールミルで20時間湿式粉碎し、乾燥した。乾燥物をX線回折により分析して、パイロクロア相を確認した。

【0057】Pb<sub>2</sub> Mg<sub>0.06</sub> Nb<sub>1.94</sub> O<sub>6.91</sub> の合成

PbO : MgO : Nb<sub>2</sub> O<sub>6</sub> = 2 : 0.06 : 0.97 (モル比) となるように調合してらいかい機で混合し、蓋付きのZrO<sub>2</sub> 製の匣鉢中で800°Cで2時間焼成した。焼成物を粗粉碎した後、ポールミルで20時間湿式粉碎し、乾燥した。乾燥物をX線回折により分析して、パイロクロア相を確認した。

【0058】Pb<sub>2</sub> Mg<sub>0.16</sub> Nb<sub>1.84</sub> O<sub>6.76</sub> の合成

PbO : MgO : Nb<sub>2</sub> O<sub>6</sub> = 2 : 0.16 : 0.92

(モル比) となるように調合してらいかい機で混合し、蓋付きのZrO<sub>2</sub> 製の匣鉢中で800°Cで2時間焼成した。焼成物を粗粉碎した後、ポールミルで20時間湿式粉碎し、乾燥した。乾燥物をX線回折により分析して、パイロクロア相を確認した。

【0059】上記各緩衝材の平均粒径は、1.0 μm であった。各緩衝材に、導体ペーストに用いたビヒクルを加え、3本ロールミルで混練してペースト化した。また、緩衝材粉末に加え添加材を添加したペーストも調製した。添加材の平均粒径は0.3 μm であった。緩衝材100重量部に対する添加材の添加量を表1に示す。

【0060】次に、ガラスセラミックス複合基板用グリーンシート上に、緩衝材ペースト、導体ペースト、誘電体ペースト、導体ペーストおよび緩衝材ペーストをスクリーン印刷法により順次印刷した後、さらにガラスセラミックス複合基板のグリーンシートを重ねて熱プレスにより圧着し、次いで2時間焼成して多層配線基板サンプルを得た。焼成温度を表1に示す。焼成時にはこの温度に10分間保持した。なお、焼成温度が900°Cを20超えるサンプルには、上記の高温焼成用グリーンシートおよび高温焼成用導体ペーストを用いた。各サンプルの緩衝層の厚さは30 μm、電極層の厚さは15 μm、誘電体層の厚さは30 μm であった。

【0061】次いで、外部導体ペーストをスクリーン印刷法により焼成体外面に印刷し、空気中において850°Cで10分間焼成して、コンデンサ部を内蔵する多層配線基板サンプルとした。

【0062】この他、緩衝層を形成しなかった以外は上記サンプルと同様にして比較サンプル(サンプルNo. 30 1)を作製した。

【0063】

【表1】

サンプル No.	緩衝材ペースト				焼成 温度 (°C)			
	Pb	Mg	Nb	O		CuO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 (比較)	—	—	—	—	—	—	—	900
2	3	—	4	13	—	—	—	1100
3	3	—	4	13	3.0	—	—	900
4	3	—	4	13	5.0	—	—	900
5	3	—	4	13	10.0	—	—	900
6	3	—	4	13	20.0	—	—	900
7	3	—	4	13	—	1.0	—	900
8	3	—	4	13	—	3.0	—	900
9	3	—	4	13	—	5.0	—	900
10	3	—	4	13	—	—	1.0	1000
11	3	—	4	13	—	—	2.0	1000
12	3	—	4	13	—	0.5	0.5	900
13	3	—	4	13	0.1	0.4	0.5	900
14	2	0.25	1.75	6.625	—	—	—	1200
15	2	0.25	1.75	6.625	5.0	—	—	1000
16	2	0.25	1.75	6.625	10.0	—	—	900
17	2	0.25	1.75	6.625	—	1.0	—	1000
18	2	0.25	1.75	6.625	—	3.0	—	900
19	2	0.25	1.75	6.625	—	5.0	—	900
20	2	0.25	1.75	6.625	—	7.0	—	900
21	2	0.25	1.75	6.625	—	10.0	—	900
22	2	0.25	1.75	6.625	—	0.5	0.5	900
23	2	0.25	1.75	6.625	—	1.5	1.5	900
24	1.83	0.29	1.71	6.39	—	—	—	1200
25	2	0.06	1.94	6.91	—	—	—	1000
26	2	0.16	1.84	6.76	—	—	—	1000

【0064】表1に示される結果から、添加材を添加した場合には、緻密な焼結が可能な温度が低くなることがわかる。

【0065】サンプル断面を走査型電子顕微鏡(SEM)および電子線プローブX線マイクロアナリシス(EPMA)により観察したところ、本発明サンプルでは誘電体層中のガラス成分、特にSiの拡散は殆ど認められず、誘電体層および緩衝層のいずれもが緻密に焼結できていた。

【0066】これに対し緩衝層を設けなかった比較サンプルでは、誘電体層中にガラスが多量に拡散していた。拡散したガラス中には、誘電体材料由来のPbが多量に侵入しており、NbおよびMgの侵入も認められた。さらに、拡散したガラス中には、SiとMgとを主成分とする柱状結晶が認められた。また、比較サンプルでは、誘電体層中にパイロクロア化合物(Pb<sub>1.83</sub>Mg<sub>0.29</sub>Nb<sub>1.71</sub>O<sub>6.39</sub>)が生成していることがX線回折およびEPMAにより確認されたが、本発明サンプルでは誘電体層中においてパイロクロア化合物の生成は認められなか

った。なお、本発明サンプルでは、緩衝層中に基板のガラス成分であるSiの拡散が認められた。拡散深さは基板側から10μm～20μm程度であった。

【0067】各サンプルに用いた誘電体ペーストとサンプルNo.2に用いた緩衝材ペーストとサンプルNo.7に用いた緩衝材ペーストとをそれぞれ乾燥して粉末化し、各粉末を1t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形して長さ10mmの角柱状とし、熱機械分析により収縮挙動を調べた。結果を図3に示す。図3のグラフの縦軸は膨張率であり、この膨張率は、22°Cでの長さLに対する各温度における長さ変化量ΔLの比率(ΔL/L)である。図3から、緩衝材にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加することにより、収縮挙動が誘電体のそれとほぼ一致するようになることがわかる。なお、CuOやB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した場合でも、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加の場合と同様な収縮挙動を示した。

【0068】表1の本発明サンプルにおいて50～750°Cにおける平均熱膨張率は、緩衝層が7.4×10<sup>-6</sup>～10.0×10<sup>-6</sup>/°C、ガラスーセラミックス基板が50.9×10<sup>-6</sup>/°C、誘電体層が9.0×10<sup>-6</sup>/°Cで

あり、熱膨張率の差は問題となるほど大きくなかった。

〔0069〕なお

$\text{SiO}_2 = 6.97\text{重量\%}$

BaO=53.39重量%、

$\text{TiO}_2 = 27.81$  重量%，

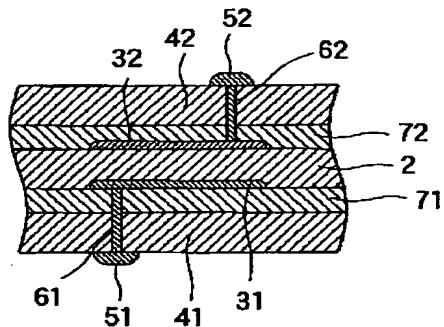
$\text{Al}_2\text{O}_3 \equiv 11.83\text{重量\%}$

からなるガラス粉を導体ペーストに添加して、表1の本発明サンプルと同様にして多層配線基板サンプルを作製したところ、ガラス粉を添加しなかった場合に対し、誘電体層の誘電率の低下はほとんど認められなかつた。

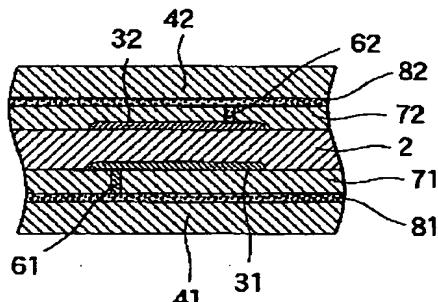
### 【図面の簡単な説明】

【図1】コンデンサ部を内蔵する多層配線基板の構成例を示す部分断面図である。

[図1]



【図2】



[図3]

